

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-503768

(43) 公表日 平成11年(1999) 3月30日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 175/16

C 0 9 D 175/16

C 0 3 C 25/02

C 0 3 C 25/02

B

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

C

// C 0 8 F 290/06

C 0 8 F 290/06

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平8-523428  
(86) (22) 出願日 平成7年(1995) 1月30日  
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 7月30日  
(86) 国際出願番号 PCT/NL95/00041  
(87) 国際公開番号 WO96/23828  
(87) 国際公開日 平成8年(1996) 8月8日  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), AU, CA, JP

(71) 出願人 デー エス エム エヌ. ヴェー.  
オランダ国6411 テイイー ハールレン,  
ヘット オベルローン 1  
(72) 発明者 スザム, デビッド エム.  
アメリカ合衆国 60152 イリノイ州マレ  
ンゴ, イースト グラントハイウェイ  
740, ユニット 1エイ  
(72) 発明者 マーレイ, ケビン ビー.  
アメリカ合衆国 60195 イリノイ州ホフ  
マン イーステイツ, グレン レイク ロ  
ード 1759  
(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化ウレタンオリゴマー含有放射線硬化性組成物

(57) 【要約】

放射線硬化性組成物が開示されている。フッ素化オリゴマーを希釈剤単量体及び光開始剤と一緒にして放射線硬化性被覆組成物を形成する。フッ素化オリゴマーは実質的にイソシアネート基を含まない。この放射線硬化性組成物は基体に対する適切な被覆を与え、水及び液体炭化水素の浸透に対し抵抗性をもち、広い温度範囲に亘ってそれらの物理的特性を維持し、測定できない位低い表面摩擦特性を示す。

## 【特許請求の範囲】

1. フッ素化ウレタンオリゴマー及び少なくとも一種類の希釈剤単量体からなる放射線硬化性組成物。
2. フッ素化ウレタン単量体が、フッ素化ポリオール、ポリイソシアネート、及びエチレン系不飽和官能基を有するイソシアネート反応性単量体の反応生成物であり、オリゴマーが実質的にイソシアネート基を含まず、エチレン系不飽和官能基で末端封鎖されるのに充分な量で前記イソシアネート反応性単量体が存在する、請求項1に記載の組成物。
3. エチレン系不飽和官能基が、(メタ)アクリレート、ビニルエーテル、マレエート及びフマレート官能基からなる群から選択されている、請求項2に記載の組成物。
4. フッ素化ウレタンオリゴマーが700～10000の分子量を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。
5. フッ素化ウレタンオリゴマーが1000～5000の分子量を有する、請求項4に記載の組成物。
6. 希釈剤単量体がフッ素化単量体である、請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物。
7. a) 30～90重量%のフッ素化ウレタンオリゴマー、  
b) 10～70重量%の希釈剤、  
c) 0～10重量%の光開始剤、  
からなる、請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物。
8. a) 30～80重量%のフッ素化ウレタンオリゴマー、  
b) 14～69.9重量%の希釈剤、  
c) 0.1～6重量%の光開始剤、  
からなる、請求項7に記載の組成物。
9. フッ素化ウレタンオリゴマーを希釈剤単量体及び光開始剤の中に溶解し、液体被覆組成物を形成し、その液体被覆組成物を基体に適用し、基体上の該被覆組成物を硬化するのに充分な量の化学線エネルギーに前記液体被覆組成物を曝す

ことからなる、基体を被覆する方法。

10. 液体被覆組成物が、請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物である、請求項9に記載の方法。

11. 基体がガラスである、請求項9又は10に記載の方法。

12. 基体が熱可塑性物質である、請求項9又は10に記載の方法。

13. 基体がポリカーボネートポリアクリルシートである、請求項9又は10に記載の方法。

14. 基体が光学繊維である、請求項11に記載の方法。

15. 請求項1～8のいずれか1項に記載の被覆組成物で被覆された物品。

## 【発明の詳細な説明】

フッ素化ウレタンオリゴマー含有放射線硬化性組成物

## 【技術分野】

本発明は、種々の基体の被覆として有用な放射線硬化性オリゴマー組成物に関する。

## 【背景技術】

光学的に透明で、水又は化学物質による吸収又は浸透を受けにくい放射線硬化性被覆組成物を必要とする多くの用途が存在する。例えば、光学ガラス繊維のための被覆及びバリアー被覆は、これらの性質を有するのがよい。更に、光学繊維のための被覆及びバリアー被覆は、広い温度範囲に互ってこれらの性質を維持すべきである。

フッ素含有重合体は、水及び化学物質による浸透に対し大きな抵抗性をもち、従って、バリアー被覆として用いるのに非常に適している。クリンガー(Klinger)その他によるAD-D 014140である光学繊維のためのフルオロポリマー被覆を記載した特許出願が、1989年5月12日に米国海軍研究所長官事務局から刊行された。そこには無限の網状組織フルオロポリマーとしてシス・トランスフルオロポリオールポリアクリレート被覆が言及されている。その結果、クリンガーその他による出願に開示されているフルオロポリマーは非常に大きな分子量を有する。これらの非常に大きな分子量のフルオロポリオールポリアクリレート重合体は、被覆組成物に用いる場合、基体への適用が容易ではない。

米国特許第4,968,116号明細書には、フッ素化モノアクリレート、多官能性架橋用アクリレート、及び光開始剤からなる光学繊維被覆組成物が記載されている。

## 【発明の開示】

本発明は、遊離ラジカル又は陽イオン性機構により硬化可能な放射線硬化性オリゴマー組成物に関する。

本発明の組成物は、フッ素化ウレタンオリゴマー、少なくとも一種の希釈剤単量体、及び光開始剤からなる。フッ素化ウレタンオリゴマーは、フッ素化ポリ

オール、ポリイソシアネート、及びエチレン系不飽和含有イソシアネート反応性単量体の反応生成物である。イソシアネート反応性単量体は、(メタ)アクリレート、ビニルエーテル、マレエート、又はフマレートであるのが好ましい。希釈剤単量体は、フッ素化単量体であるのが好ましい。

フッ素化ウレタンオリゴマーは、約700～約10000、好ましくは約1000～約5000の範囲の分子量を有する。

本発明は、上記組成物を基体に適用する方法、及び上記組成物で被覆した基体に関する。

#### 〔図面の簡単な説明〕

第1図は、時間に対する水の重量変化のグラフにより示した、本発明の被覆組成物の水に対する不感応性を例示する図である。

第2図は、時間に対する炭化水素の重量変化のグラフにより示した、本発明の被覆組成物の炭化水素に対する不感応性を例示する図である。

第3図は、本発明の被覆組成物のモジュラスに対する温度の影響を例示する図である。

#### 〔本発明の詳細な説明〕

本発明の組成物に有用なフッ素化オリゴマーは、フッ素化ポリオール、ポリイソシアネート、及びエチレン系不飽和含有イソシアネート反応性単量体の反応生成物である。得られたオリゴマーは、一般に約700～約10000、好ましくは約1000～約5000の範囲に入る分子量を有する。それらは実質的にイソシアネート官能性をもたない。これらのフッ素化オリゴマーを希釈剤及び光開始剤と一緒にし、本発明の放射線硬化性組成物を形成する。

本発明の組成物を作るためにポリイソシアネートと反応し、エチレン系不飽和含有官能性化合物で末端封鎖されるフッ素化ポリオールには、フッ素化ポリメチレンオキシド、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレン及びポリテトラメチレンオキシド、又はそれらの共重合体で、エチレンオキシドにより末端封鎖されたものが含まれる。好ましいフッ素化ポリオールは、オシモンUSA社(Ausimont USA Inc.)から市販されているフォームブリン(Fomblin)Z-D01 TXシリー

ズの製品である。これらのポリオールは、エチレンオキシドにより末端封鎖されたフッ素化ポリ(エチレンオキシド・メチレンオキシド)共重合体である。

他の適当なフッ素化ポリオールには、3M社から市販されているL-12075及びデュポンにより市販されているMPDシリーズのポリオールが含まれる。

非常に多くの種類の有機ポリイソシアネートのいずれでも、単独又は組合せて、フッ素化ポリオール及びエチレン系不飽和イソシアネート反応性化合物と反応させて、本発明の末端封鎖フッ素化オリゴマーを形成することができる。ジイソシアネートは、好ましくはポリイソシアネートである。代表的なジイソシアネートには、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、トルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチレンジシクロヘキサンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、4-クロロ-1,3-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、及びポリアルキルオキシド及びポリエステルグリコールジイソシアネート、例えば、夫々TDIを末端としたポリテトラメチレンエーテルグリコール及びTDIを末端としたポリエチレンアジペートが含まれる。好ましいイソシアネートはIPDIである。

フッ素化ポリオール及びポリイソシアネートは、約1.5:1~約7.5:1のフッ素化ポリオール対ポリイソシアネートの重量比で一緒にする。フッ素化ポリオールとポリイソシアネートは、反応を促進するため触媒を入れて反応させる。ジラウリン酸ジブチル錫等のようなウレタン反応のための触媒が、この目的に適している。

イソシアネート末端プレポリマーは、エチレン系不飽和官能基を含むイソシアネート反応性官能性単量体との反応により末端封鎖される。エチレン系不飽和官能基は、好ましくはアクリレート、ビニルエーテル、マレエート、フマレート、又は他の同様な化合物である。

イソシアネート末端プレポリマーを希望の(メタ)アクリレート官能基で末端封鎖するのに有用な適当な単量体には、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等のようなヒドロキシ官能性アクリレートが含まれる。

イソシアネート末端プレポリマーを希望のビニルエーテル官能基で末端封鎖するのに有用な適当な単量体には、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、及び1,4-シクロヘキサジメチロールモノビニルエーテルが含まれる。プレポリマーを希望のマレエート官能基で末端封鎖するのに有用な適当な単量体には、マレイン酸及びヒドロキシ官能性マレエートが含まれる。

アクリレート、マレエート、ビニルエーテル、又は他のエチレン系不飽和基を含む単量体中には、プレポリマー中に残っている全ての残留イソシアネート官能基と反応し、希望の官能基でプレポリマーを末端封鎖するのに十分な量のイソシアネート反応性官能基が存在するのが好ましい。用語「末端封鎖」とは、官能基が、プレポリマーの両端の各々を封鎖することを意味する。

イソシアネート反応性エチレン系不飽和単量体を、フッ素化ポリオールとイソシアネートとの反応性生成物と反応させる。反応は、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)等のような酸化防止剤の存在下で行なうのが好ましい。

ヒドロキシとイソシアネートとの反応では、ヒドロキシとイソシアネート官能基との間に化学量論的均衡をとるようにし、イソシアネート官能基が実質的に消費されるまで少なくとも約40℃の上昇させた反応温度に反応物を維持するのが好ましい。このことは、ヒドロキシ官能基も同様に消費されることを示している。ポリエーテル/イソシアネート反応生成物対エチレン系不飽和単量体のモル比は0.5:1である。

得られるアルコキシ化フッ素化オリゴマーは、本発明の被覆組成物の約30重量%~約90重量%を占め、一層好ましくは被覆組成物の約30~約80重量%を占める。

本発明の組成物で用いられるフッ素化オリゴマーは、約10000センチポアズ~約10000000センチポアズの粘度を有する。フッ素化オリゴマーは、

希釈剤単量体と一緒にし、それらの粘度を低下し、それらを被覆として一層容易に適用できるようにするのが好ましい。希釈剤単量体は、溶液を形成することによりフッ素化オリゴマーの粘度を低下する溶媒として働く。希釈剤単量体はフッ素化して被覆組成物に最適の性質を与えるようにするのが好ましい。

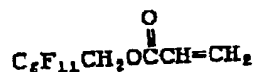
代表的な希釈剤単量体には、次のフッ素化アクリレート単量体が含まれる：

米国ペンシルバニア州ウォリントンのポリサイエンシズ社(Polysciences Corporation)及び米国フロリダ州ゲインズビルのPCR社(PCR Corporation)から、ポリサイエンシズ・カタログの商品番号07578及びPCRカタログの商品番号12432-1として市販されている2, 2, 3, 3, -テトラフルオロプロピルアクリレート；

米国ペンシルバニア州ウォリントンのポリサイエンシズ社から、ポリサイエンシズ・カタログの商品番号21044として市販されている1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルアクリレート；

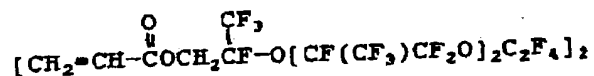
米国ペンシルバニア州ウォリントンのポリサイエンシズ社から、ポリサイエンシズ・カタログの商品番号19227として市販されている1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート；

米国ミネソタ州セントポールのミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチュアリング社(3M)から、3Mカタログの商品番号L-11619として市販されている、式：



によって表される環式組成物；

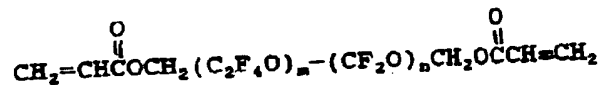
3M社から、3Mカタログの商品番号L-12043として市販されている、式：



によって表される組成物；

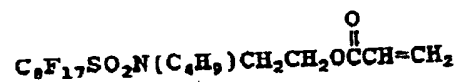
3M社から、3Mカタログの商品番号L-9367として市販されている、式





によって表される組成物；

3M社から、3Mカタログ中FX-189として市販されている、式：

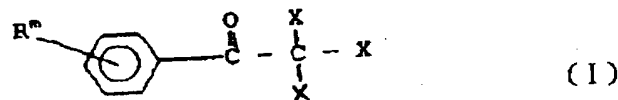


によって表される組成物。

希釈剤は、本発明の被覆組成物の全重量に基づき約10～約70重量%、一層好ましくは約14～約69.9重量%を占めるのが好ましい。

本発明による組成物は、フッ素化ウレタンオリゴマー、希釈剤単量体、及び場合により光開始剤及び他の成分を混合することにより製造する。好ましくは希釈剤単量体に溶解したフッ素化ウレタンと光開始剤で液体被覆組成物を形成する。本発明の組成物を紫外線のような適当な波長の化学線エネルギーに当てることにより硬化する場合、光開始剤をフッ素化オリゴマー溶液と混合する。好ましい光開始剤には、ヒドロキシー又はアルコキシー官能性アセトフェノン誘導体、好ましくはヒドロキシアルキルフェニルケトン、又はベンゾイルジアリールホスフィンオキンドが含まれる。二つの異なった種類のエチレン系不飽和、即ち、ビニルエーテル基及び別のエチレン系不飽和基を有するオリゴマーは、これらの光開始剤の存在下で迅速に共重合し、迅速に光硬化し、重合開始剤が存在しない時でも他の種類のエネルギーに当てると直ぐに相互作用する。

使用できるアセトフェノン誘導体は、次の式Iを有する：

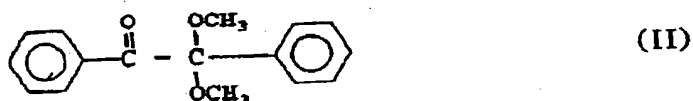


式中、R<sup>n</sup>は、1～10個の炭素原子を有する任意の炭化水素置換基であり、ア

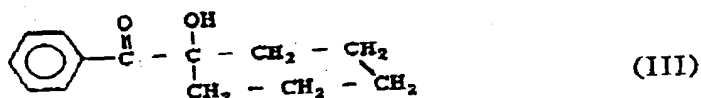
ルキル又はアリール、例えば、メチル、エチル、ブチル、オクチル、又はフェニルでもよく、Xは、ヒドロキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキル、シク

ロアルキル、ハロゲン、及びアリアル、例えば、フェニルからなる群から選択され、又は2つのXが一緒になってシクロアルキルになる。

多くの化合物が必要な構造を有する。アルコキシ基はメトキシ及びエトキシであるのが好ましく、シクロアルキル基はシクロヘキシル又はフェニルであるのが好ましく、アルキル基はシクロヘキシルであるのが好ましく、ハロゲンは塩素であるのが好ましい。一つの市販されている化合物は、チバ・ガイギーの製品イルガキュアー (Irgacure) 651であり、それは次の式IIを有する：



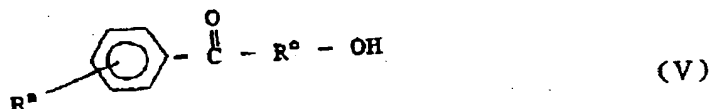
イルガキュアー184もチバ・ガイギーのもので、別の有用なアセトフェノン誘導体であり、それは次の式IIIを有する：



更に別の市販されている有用なアセトフェノン誘導体は、米国コネチカット州ノースヘブンのアップジョン・ケミカルズ (Upjohn Chemicals) から入手できるジエトキシアセトフェノンであり、それは次の式IVを有する：



ここで好ましいヒドロキシアルキルフェニルケトン は、次の式Vを有する：



式中、 $\text{R}^a$  は、2～8個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 $\text{R}^b$  は、1～10個の炭素原子を有する任意の炭化水素置換基であり、アルキル又はアリアル、

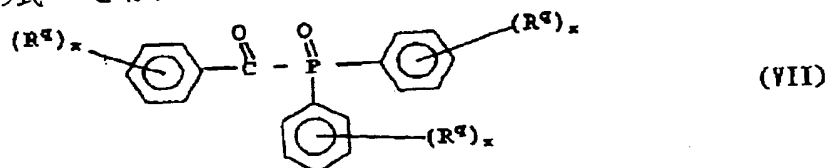
例えば、メチル、エチル、ブチル、オクチル、又はフェニルでもよい。

特に好ましい化合物は、次の式VIを有する：



式中、各 $\text{R}^{\text{P}}$ は、独立に1～4個の炭素原子を有するアルキル基である。  
市販製品ダロキュア(Darocur)1173(米国ニューヨーク州ホーソンのE-M社から入手できる)では、各 $\text{R}^{\text{P}}$ はメチルである。これは、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン1-オンとして記述することができる化合物を与える。

ここで用いることができるベンゾイルジアリールホスフィンオキシド光開始剤は、次の式VIIを有する：



式VIIでは、 $\text{R}^{\text{Q}}$ は、1～10個の炭素原子を有する任意の炭化水素置換基であり、前に述べたようにアルキル又はアリールでもよく、各 $x$ は、独立に1～3の整数である。好ましい実施法として、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル化合物を用い、磷原子に結合した二つの芳香族基はフェニル基である。これにより、商標名ルセリン(Lucerin)TPOとしてBASFから入手することができる化合物2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドを与える。

光開始剤を用いた場合、それは、組成物の全重量に基づき約0.01～約10.0、好ましくは約0.1～約6.0重量%の範囲にある。

化学線エネルギーの適当な源には、レーザー及び他の効果的エネルギー出力を持つ慣用的光源、例えば、水銀ランプが含まれる。

化学線エネルギーの波長は、紫外線領域から可視光線領域を通して赤外領域に互っている。好ましい波長は、約200～約2,000、一層好ましくは約250～約1,000nmである。

3ミルの厚いフィルムを固化するのに用いられる化学線エネルギーの量は、約0.05~約5.0、好ましくは約0.05~約1J/cm<sup>2</sup>である。

本発明は、更に、希釈剤単量体及び光開始剤中にフッ素化ウレタンオリゴマーを溶解して液体被覆組成物を形成し、その液体被覆組成物を基体に適用し、その液体被覆組成物を十分な量の化学線エネルギーに当て、基体上の被覆組成物を硬化することからなる基体被覆方法も包含する。本発明の遊離ラジカル硬化性組成物は、種々の用途に用いることができる。例えば、それらは、織物繊維、ポリカーボネート及びポリアクリルシート、ヤーン、フィラメント及び糸、織物のような多くの基体のための被覆として、一次及び二次光学ガラス繊維被覆として、またプラスチック光学繊維のための被覆として用いることができる。それらは金属化工程で用いることもでき、その場合、フル(Hull)による米国特許第4,575,330号に記載されているような光学的製造方法を用いて非金属基体に金属仕上げを与え、難燃剤、残留潤滑剤、及び他の用途として、複合材料として目的物を製造する。

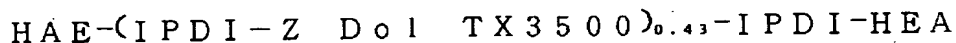
次の実施例は、本発明を限定するためではなく、例示するために与えられている。

実施例1：数平均分子量2000のフッ素化オリゴマーの製造

フォームブリンZ-Dol TX3500 (Z-Dol TX3500)、[151.74g (0.0914当量)] イソホロンジイソシアネート (IPDI) [33.96g (0.3032当量)] 及びジラウリン酸ジブチル錫 (0.2g) を、攪拌器、乾燥空気散布器、還流凝縮器、温度計、及びサーモスタット制御自動ジャック上の加熱マントルを取り付けた四つ口丸底フラスコに導入した。一緒にした成分を70℃に4時間維持した。反応生成物中に残留する遊離イソシアネートの量は、オリゴマー試料溶液を過剰の既知の量のジブチルアミンと反応させた手順により4.78%であることが測定された。残留するジブチルアミンの量は、HClで滴定することにより測定し、NCO%を計算した。2-ヒドロキシエチルアクリレート (HAE) [24.46g (0.2107当量)] 及びブチル化ヒドロキシトルエン (0.18) を反応生成物に添加した。1時間後、遊離イソシアネートの%を再び測定し、無視できる程度 (<0.1) であることが

判

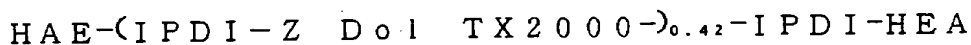
明した。得られたフッ素化オリゴマーの構造は、大略次の式によって示されるものであった：



ここで、IPDI-Z D o l TX 3 5 0 0の量は、ポリオールの当量をヒドロキシエチルアクリレートの当量で割ることにより計算した。

実施例2：数平均分子量1300のフッ素化オリゴマーの製造

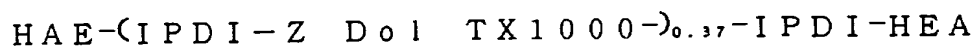
フォームリンZ-D o l TX 2 0 0 0、[186.9 g (0.2212当量)] イソホロンジイソシアネート [83.70 g (0.749当量)] 及びジラウリン酸ジブチル錫 (0.2 g) を、攪拌器、乾燥空気散布器、還流凝縮器、温度計、及びサーモスタット制御自動ジャック上の加熱マントルを取り付けた四つ口丸底フラスコに導入した。内容物を70℃に4時間維持した。反応生成物中に残留する遊離イソシアネートの量を測定し、7.72重量%であることが判明した。反応生成物を60℃に冷却した。BHT 0.25 g 及び2-ヒドロキシエチルアクリレート [61.3 g (0.5279当量)] を反応生成物に添加した。1時間後、遊離イソシアネートの%を再び測定し、無視できる程度 (< 0.1) であることが判明した。得られたフッ素化オリゴマーの構造は、大略次の式によって示されるものであった：



実施例3：数平均分子量1000のフッ素化オリゴマーの製造

フォームリンZ-D o l TX 1 0 0 0、[196.13 g (0.3197当量)] イソホロンジイソシアネート [125.20 g (1.1199当量)] 及びジラウリン酸ジブチル錫 (0.26 g) を、攪拌器、乾燥空気散布器、還流凝縮器、温度計、及びサーモスタット制御自動ジャック上の加熱マントルを取り付けた四つ口丸底フラスコに導入した。一緒にした成分を80℃に3時間維持した。反応生成物中の遊離イソシアネートの量を測定し、11.02%であることが判明した。BHT (0.29 g) 及び2-ヒドロキシエチルアクリレート [97.8 g (0.8422当量)] を反応生成物に添加した。1時間後、遊離イソシ

アネートの%が無視できる程度 ( $< 0.1$ ) になった。得られたオリゴマーの構造は、大略次の式によって表されるものであった：



#### 実施例4：フッ素化オリゴマー含有被覆組成物

実施例1～3に記載したフッ素化オリゴマーを用いて被覆組成物を調製した。フッ素化オリゴマーを希釈剤単量体及び光開始剤と、表1に記載した量と一緒にした。35～78重量%のフッ素化オリゴマーを、20～約63重量%の反応性希釈剤及び約2重量%の光開始剤と一緒にした。

5種類の表面組成物を調製し、3種類は実施例1のフッ素化オリゴマーを用い、1種類は実施例2のフッ素化オリゴマーを、他の1種類は実施例3のフッ素化オリゴマーを用いた。

フッ素化オリゴマー、希釈剤単量体、及び光開始剤を混合機を用いて一緒にした。夫々の組成物をガラス板に適用し、照射量  $1 \text{ J} / \text{cm}^2$  で放射線にかけた。このようにして得られた被覆の物理的性質を測定し、それによって被覆の効果性を示した。そのようにして得られた測定の結果を下の表1に報告する。

表1

## 本発明による硬化組成物の性質

オリゴマー (重量%)	実施例1 68%	実施例1 78%	実施例1 78%	実施例2 62%	実施例3 62%	実施例4 35%
希釈剤単 量体 (重量%)	PolySci 21044 30%	PolySci 07578 20%	3M L-11619 20%	3M L-11619 36%	3M L-11619 36%	3M L-11619 63%
光開始剤 (重量%)	イルガキ ュア 184 2%	ダロキュ ア 1173 2%	イルガキ ュア 184 2%	ルセリン TPO 2%	ルセリン TPO 2%	ルセリン TPO 2%
粘度 (cp)				6300	4200	215
抗張力 (MPa)	8	14	11	21	33	
伸び (%)	69	58	46	36	13	
モジュラス (MPa)	34	204	183	548	862	
液体R I				1.3925	1.4119	1.389
フィルムRI				1.41	1.431	
COF (対テンレ ス鋼)				0.18	0.06	
COF(フ ィルム対 ィルム)				0.19	0.17	

表1に報告した被覆の物理的性質は、下で述べるようにして測定した。

#### 粘度

センチポアズ (c p) で表した粘度は、ブルックフィールド型 R V T D 粘度計を用い、それに付いていた説明書に従って操作して測定した。試験した試料の温

度は25℃であった。

#### 抗張力特性

被覆の抗張力特性、即ち、メガパスカル(MPa)での抗張力、破断時伸び(%)、及び2.5%伸びでのモジュラス(MPa)を決定するためのフィルムを、メリーランド州シルバースプリングズのパシフィック・サイエンティフィックから市販されているバード・バー(Bird bar)を用いてガラス板上に3ミルの被覆を引き伸ばすことにより作った。メリーランド州シルバースプリングズのパシフィック・サイエンティフィックのガードナー(Gardner)/ネオテック機械部門(Neotec Instrument Division)から市販されているガードナーAG-3860のような自動引き伸ばし機を用いることができる。被覆を、メリーランド州ロックビルのフュージョン・キュアリング・システムズ(Fusion Curing Systems)からのランプ「D」を用いて硬化した。ランプ「D」は、約200~約470nmの波長をもつ放射線を出し、放射線のピークは約380nmのところにあり、その電力出力は約300ワット/inである。被覆は、約1J/cm<sup>2</sup>の照射量で硬化し、それは完全な硬化を与えた。次にフィルムを23±2℃及び相対湿度50±3%で最低16時間調整した。

フィルムから6枚の0.5in幅の試験片を、引き伸ばし方向に平行に切り、ガラス板から剥がした。各試験片の大きさを3回測定し、平均値を用いた。次にこれらの試験片の抗張力特性を、米国マサチューセッツ州キャントンのインストロン社(Instron Corp.)からのインストロン4201型を用い、それに付いていた説明書に従って操作して決定した。

#### COF (摩擦係数)

硬化フィルムの摩擦係数特性を、次の手順を用いて決定した：

ガラス板上に引いたままの硬化被覆を、インストロン試験装置の水平支持盤に取り付けた。次に死荷重をかけて、摩擦表面を特定の速度でフィルムを横切って引っ張り、応力-歪みを記録した。曲線及び摩擦係数から、定常状態平均応力値を計算した。

適当なデーターシステム及び応用ソフトウェア、荷重セル(10ポンド容量)、プーリー付き支持盤、約100gの荷重をもつCOFスレッド(sled)を具えた



イ

ンストロン4201型万能試験装置又はそれと同等のもの、3Mの2.0in幅両面接着性透明テープ又はそれと同等のもの、大きさ#4のブレード・ハンドル(blade handle)、バード・パーカー(Bard-Parker)1040又はそれと同等なもの、及び大きさ#23のスカルペル(scalpel)小刀、S G Aサイエンティフィック・カタログ#D-5451又はそれと同等のものをを用いた。

フィルム対フィルムCOFを決定するため、四角な被覆を有するCOFスレッドを、ワイヤーを張った試験路の始めの上に被覆側を下にして置き、4in移動するようにさせた。これを5回繰り返した。

動摩擦係数を決定するため、ワイヤーを引張った選択された路の端に硬化フィルムの上にCOFスレッドをボールを下にして置いた点を除き、装置は同じであった。

試験する材料のための硬化フィルムを作り、COFスレッドの大きさに切断した。硬化した被覆の四角な片をCOFスレッドの滑らかな側に両面テープで付着させた。被覆片を付着させたCOFスレッド及び付着させないものを秤量した。

荷重セル及び水力駆動グリップを取付け、下方インストロン固定器に支持盤を取付け、クロスヘッド速度を10.00in/分に設定し、COFスレッドワイヤーをその支持盤に沿って溝付きブリー車に通して張ることにより装置を設定した。僅かなたるみを残し、上方水力グリップに線を取付けた。

各複製品についてのCOFを、スレッドの荷重で複製品の値を割ることにより計算した。フィルム対フィルムCOFについては、四角な被覆の付いたスレッド荷重を用い、動COFについては、四角な被覆のないスレッド荷重を用いた。

#### 実施例5：本発明の組成物の水抵抗

本発明の被覆組成物を、上記実施例4で述べたようにして製造した。それら組成物を水中に浸漬し、被覆組成物の重量を数日間に亘って調べ、どのくらいの水が時間と共にフィルムによって吸収されたかを決定した。第1図に例示したように、被覆組成物の重量は、殆ど水に浸漬した直後に約0.5重量%増加しただけで、その後次の2週間一定のままであり、本発明の被覆組成物がかなりの量の水

を吸収することではなく、従って優れた水分バリアーを与えることを示していた。

#### 実施例6：本発明の組成物の炭化水素抵抗

本発明の被覆組成物を実施例4で述べたように製造した。次にそれら組成物を  $C_{14} \sim C_{16}$   $\alpha$ -オレフィン中に浸漬し、それら被覆組成物の重量変化%を時間に対して調べた。第2図から分かるように、試験の最初の日には約0.65重量%の初期重量増加があった後、14日間に亘って組成物の重量は比較的一定のままであった。従って、本発明の被覆組成物は、炭化水素に対し比較的鈍感で、炭化水素浸透に対する効果的なバリアーを与える。

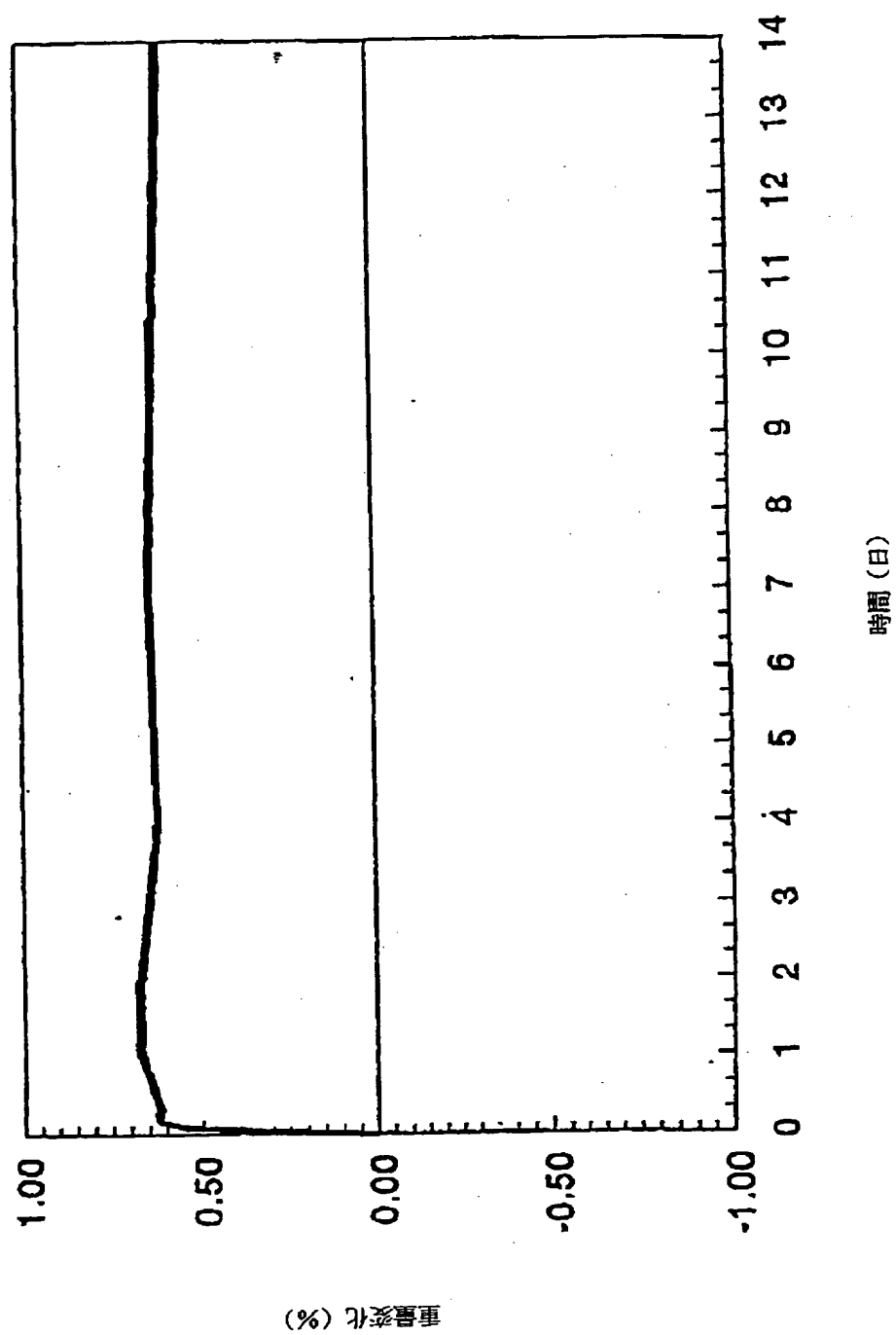
#### 実施例7：本発明の被覆に対する温度の影響

本発明の被覆組成物を、実施例4に記載したようにして製造した。それら組成物を、組成物のモジュラスに対する温度の影響を決定することにより分析した。第3図では、 $E'$  は蓄積（弾力性）モジュラスを示し、 $E''$  は損失（粘性）モジュラスを示し、 $\tan \delta$  は、 $E' / E''$  を示している。第3図は、約 $-90^{\circ}\text{C}$ ～約 $30^{\circ}\text{C}$ で、モジュラスが比較的一定であることを例示している。さらに、第3図は、組成物が $-130^{\circ}\text{C}$ より低い温度に曝されるまで脆くならないことを例示している。従って、組成物は広い温度範囲に亘って可撓性のままである。

上で述べたことから、本発明の本質及び範囲から離れることなく、数多くの変更及び修正を行えることが分かるであろう。ここに例示した特定の組成物に対し何等限定を与えることを意図するものではなく、或は意味するものでもないことは理解されるであろう。本発明の範囲は、請求の範囲によって包含されるものであり、そのような変更は全て請求の範囲内に入るものである。

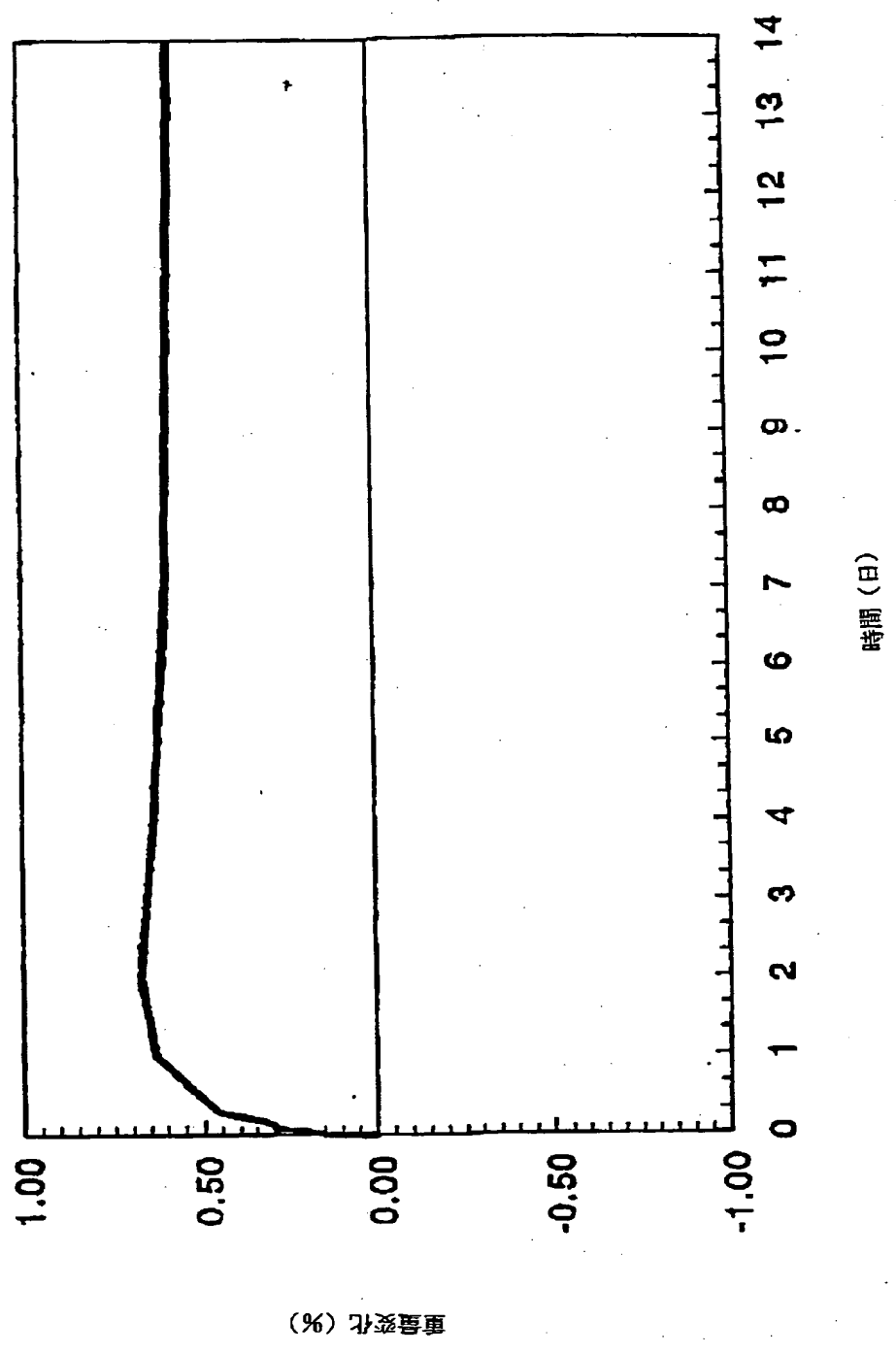
【図1】

FIG. 1

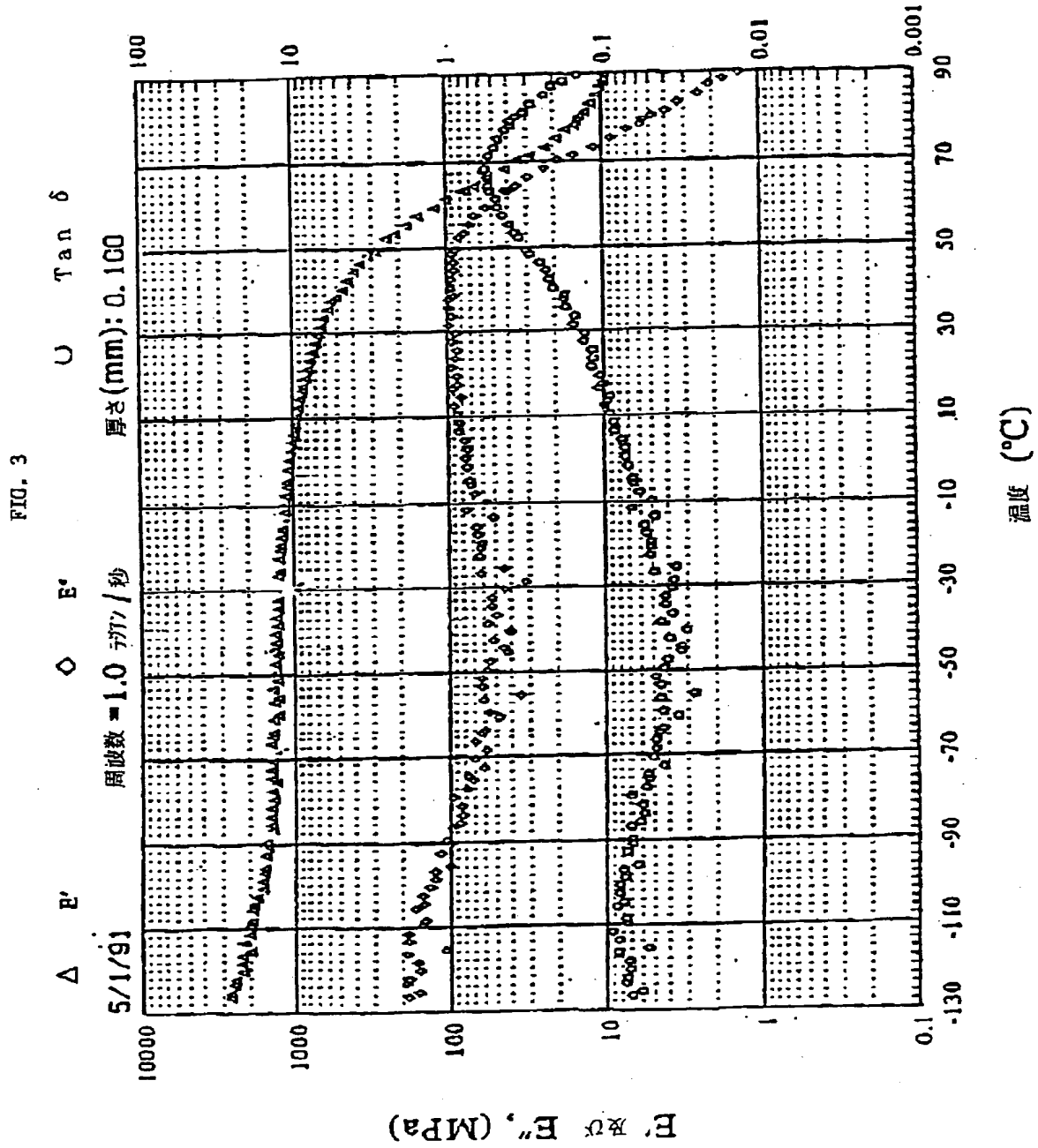


【図2】

FIG. 2



【図3】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/NL 95/00041

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08G18/67 C08G18/50 C09D175/16 C03C25/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 453 871 (MINNESOTA MINING) 7 November 1980 see claims 1,2,7,11 see page 2, line 13 - line 26 see page 12, line 38 - page 13, line 37 ---	1-3,7,9, 10
X	EP,A,0 565 425 (ALCATEL CABLE) 13 October 1993  see claims 1,3,11 see example 3 --- -/--	1-3,7, 9-11,14, 15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 March 1995

Date of mailing of the international search report

30.03.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Patentamt 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-1016

Authorized officer

Van Puymbroeck, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/NL 95/00041

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 24, 11 June 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 218340p, 'URETHANE (METH)ACRYLATE COMPOSITIONS FOR OPTICAL FIBER COATINGS' page 61 ; see abstract & JP,A,01 308 420 (NIPPON KAYAKU) 13 December 1989 ----	1-3,6,7, 9-11,14, 15
X	EP,A,0 379 462 (CIBA-GEIGY) 25 July 1990 see claims 1,38,39 see page 4, line 56 - page 5, line 13 see page 6, line 9 - line 38 ----	1
A	EP,A,0 273 449 (AUSIMONT S.P.A.) 6 July 1988 see claims 1,5,7 ----	1
A	EP,A,0 322 624 (SIEMENS) 5 July 1989 see claims 1-4 see page 3, line 28 - line 32 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/NL 95/00041

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2453871	07-11-80	CA-A- 1156795	08-11-83
		CH-A- 649309	15-05-85
		DE-A, C 3013827	30-10-80
		GB-A, B 2050396	07-01-81
		JP-B- 1038803	16-08-89
		JP-C- 1556271	23-04-90
		JP-A- 55139414	31-10-80
		US-A- 4508916	02-04-85
EP-A-0565425	13-10-93	JP-A- 6016755	25-01-94
JP-A-01308420	13-12-89	NONE	
EP-A-0379462	25-07-90	US-A- 4929692	29-05-90
		US-A- 4933408	12-06-90
		AT-T- 118797	15-03-95
		AU-B- 630652	05-11-92
		AU-A- 4788790	19-07-90
		CA-A- 2007352	11-07-90
		JP-A- 2258834	19-10-90
		US-A- 5002978	26-03-91
		US-A- 4994504	19-02-91
		US-A- 5075106	24-12-91
EP-A-0273449	06-07-88	CA-A- 1319220	15-06-93
		DE-A- 3777363	16-04-92
		JP-A- 63295616	02-12-88
		US-A- 4983666	08-01-91
		US-A- 5068135	26-11-91
EP-A-0322624	05-07-89	NONE	



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ジンマーマン, ジョン エム.  
アメリカ合衆国 60195 イリノイ州ホフ  
マン イースティツ, ショアーウッド ド  
ライブ 4450
-